

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-90192

(43)公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51)Int.Cl.⁶
B 0 1 D 69/08
63/02
D 0 1 D 5/24
5/253

識別記号

F I
B 0 1 D 69/08
63/02
D 0 1 D 5/24
5/253

審査請求 未請求 請求項の数5 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平9-256761

(22)出願日 平成9年(1997) 9月22日

(71)出願人 000003159
東レ株式会社
東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号
(72)発明者 石崎 利之
滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式
会社滋賀事業場内
(72)発明者 藤井 能成
滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式
会社滋賀事業場内
(72)発明者 尾上 利次
滋賀県大津市園山1丁目1番1号東レ株式
会社滋賀事業場内

(54)【発明の名称】 中空テープ状膜及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】結束部分を必ずしも必要とせず、し渣などの堆積物の固着化を抑止し、ファウリングなどの繰り返しによる耐久性が向上した中空膜の提供。

【解決手段】 テープ状の構造を有するものであり、少なくとも2箇以上の中空部透過流路がテープの長さ方向に連続的に貫通してなる中空テープ状膜。

【特許請求の範囲】

【請求項1】テープ状の構造を有するものであり、少なくとも2箇以上の中空部透過流路がテープの長さ方向に連続的に貫通してなる中空テープ状膜。

【請求項2】テープ状構造の断面幅を w 、厚みを t としたとき、下記式を満たすことを特徴とする請求項1の中空テープ状膜。

$$2 \leq w/t \leq 100$$

【請求項3】中空テープ状膜の中空部の断面積を S_1 、テープ状膜の断面の外縁に囲まれる部分の面積を S_2 としたとき、下記式を満たすことを特徴とする特許請求項1または2に記載されている中空テープ状膜。

$$0.1 \leq S_1/S_2 \leq 6$$

【請求項4】請求項1～3いずれかの中空テープ膜、およびその端部を固定する固定端部を有する中空糸膜モジュール。

【請求項5】中空テープ状膜用の原料を、スリット形状の口金を用いて、膜断面に中空部を形成しながら押し出しすることを特徴とする請求項1～3いずれかに記載の中空テープ状膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、汚濁性の高い液体をろ過するのに適した膜、特に精密ろ過膜用の膜、或いは限外ろ過用の膜に関する。さらに詳しくは、中空糸膜モジュールを運転した時に生じ易い中空糸膜相互の絡み、中空糸膜面上の堆積物による固着などが改善された精密ろ過ないしは、限外ろ過に用いられる新規な形態の中空テープ状膜、及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、精密ろ過、限外ろ過分野での中空糸膜分離法は、省エネルギー、省スペース、省力化など特徴を有するために、プロセス用水の処理や浄水処理、純水の製造、食品製造、及び医薬品分野などに普及している。さらに近年、下水処理における2次処理や3次処理、浄化槽における固液分離、産業廃水中のSS（浮遊懸濁物質）の固液分離、浄水場における河川水の直接ろ過、工業用水道水のろ過、プール水のろ過などの高濁度性水処理用途に用いられるようになってきた。これらの分野で用いられる中空糸膜モジュールは、従来の精密ろ過分野において用いられてきた円形状や同心円状に中空糸膜を収束して配置した円筒形タイプのもの、或いは中空糸膜の充填率、充填形態を改良したものがほとんどであった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】このような中空糸膜モジュールで高濁度原水のろ過処理を行なった場合、中空糸膜表面に付着し渣や有機物などの堆積物を介して、中空糸膜相互が固着し易く、中空糸膜表面のろ過面積が減少し、急激なろ過速度の低下を招く。中空糸膜表面の堆積

物を除くために空気によるスクラビングや透過液による逆洗などで膜表面の堆積物ないしは、ケーキ層を除去しているが、中空糸膜に絡みついたし渣や中空糸の相互の絡みなどによって除去することが難しく、洗浄回復性に問題があった。これに対して中空糸膜の場合には、特許第2527470号公報に記載されているように、紡糸ライン途中に並走する中空糸膜同士を一定間隔毎に結束して成るスダレ状の中空糸膜が提案されている。さらに特開平6-238133号公報には中空糸膜を紐編みしてスダレ状に形成する方法などが開示されているが、中空糸膜を引き揃えるための結束部分において、固着一体化がより助長され、し渣はより絡みつき易くなり堆積物の除去性は改善され難い。また、特開平7-289856号公報に記載されている中空糸膜若しくは管状膜を平膜で覆う方法は、中空糸膜の絡みや中空糸膜間隙に堆積する有機物などの除去を容易にするものであるが、平膜で覆うことで中空糸膜モジュールのろ過面積を減少させると共に、製造プロセスが複雑になり実用上好ましい方法とはいえない。

【0004】本発明の目的は、従来の中空糸膜モジュールとは異なる、し渣などの堆積物による中空糸膜相互の固着化を防止し、堆積物の除去が容易で高い洗浄回復性が得られる新規な形態のろ過膜を提案するものである。さらにろ過面積を落とすことなく機械的強度を向上させることができる中空テープ状膜及びその製造方法を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は上記の目的を達成するために、以下の構成から成るものである。即ち、「テープ状の構造を有するものであり、少なくとも2箇以上の中空部透過流路がテープの長さ方向に連続的に貫通してなる中空テープ状膜。」「テープ状構造の断面幅を w 、厚みを t としたとき、下記式を満たすことを特徴とする前記中空テープ状膜。

$$2 \leq w/t \leq 100$$

「中空テープ状膜の中空部の断面積を S_1 、テープ状膜の断面の外縁に囲まれる部分の面積を S_2 としたとき、下記式を満たすことを特徴とする特許請求項1または2に記載されている中空テープ状膜。

$$0.1 \leq S_1/S_2 \leq 6$$

「前記いずれかの中空テープ膜、およびその端部を固定する固定端部を有する中空糸膜モジュール。」「中空テープ状膜用の原料を、スリット形状の口金を用いて、膜断面に中空部を形成しながら押し出しすることを特徴とする前記いずれかに記載の中空テープ状膜の製造方法。」である。

【0006】

【発明の実施の形態】以下発明の実施の形態について説明する。

【0007】本発明で使用されるテープは、テープ状膜

の構造の断面の幅を w 、厚みを t としたとき、次式の $2 \leq w/t \leq 100$ を満たし、一方平均厚み(t)は $0.1 < t < 2.0 \text{ mm}$ で、幅(w)は $0.2 \text{ mm} < w < 200 \text{ mm}$ にあるものが好ましく使用される。テープの断面が正確な長方形でない場合でも、断面の最小外接長方形の長辺が幅 w 、単片が厚み t と定義することができる。

【0008】中空テープ状膜の中空部の透過流路を形成する断面は、中空部の断面積を $S1$ 、テープ状膜の断面の外縁に囲まれる断面積を $S2$ としたとき、 $0.1 \leq S1/S2 \leq 6$ の関係にあることが好ましい。

【0009】本発明の中空テープ状膜の特徴を以下の図面により詳細に説明すると、図1は本発明の中空テープ状膜の一例を示す斜視図であり、図2の各図は中空テープ状膜における断面模式図である。

【0010】図2(1)の中空テープ状膜の断面は、円形の中空部透過流路7を直線上に等間隔に配列した形状になっている。図2(2)の中空テープ状膜の断面は、略四角形状の中空部透過流路7を等間隔に配列した形状になっている。図2(3)の中空テープ状膜の断面は、円形の中空糸膜を等間隔に接合した結果といえる形状をしている。図2(4)の中空テープ状膜の断面は、膜外縁に周期的な凹み8を付与した形状になっている。なお、中空テープ状膜の断面形状は上記に記載されているものに限定するものではない。

【0011】このような中空テープ状膜の素材としては、通常限外ろ過膜又は精密ろ過膜に使用される高分子ポリマは好ましく使用できる。例えば、酢酸セルロース系、ポリアミド系、ポリアクリロニトリル系、メタアクリル酸エステル系、ポリエステル系、ポリビニールアルコール系、ポリオレフィン系、ポリエチレン系、ポリプロピレン系ポリマなどがある。

【0012】図3は、本発明の中空テープ状膜の製造方法に係る装置の概略構成図である。スリット状口金9から鉛直線下に凝固液槽14内に対向した一對の駆動ロール15があり、スリット状口金9から高分子溶液を気相中に吐出して、凝固液槽14内にある対向駆動ロール15の間隙を通過させる。これにより浴中でのテープ形状のねじれを防ぎドラフト(延伸)の追従性を向上させることができる。なお、対向駆動ロール18の間隙は任意に設定できる。

【0013】中空テープ状膜を製造する方法としては、高分子ポリマを溶媒に溶解して用いる溶液紡糸法である乾湿式製膜法、又は湿式製膜法、高分子ポリマを溶融して用いる溶融製膜法により製造することができる。

【0014】溶液製膜で使用できる溶媒としては、公知の溶媒で公知の条件で使用できる。例えば、ポリアクリロニトリル系重合体の溶媒であればジメチルホルムアミド(DMF)、ジメチルスルホキシド(DMSO)、ジメチルアセトアミド(DMAC)などを例示することができる。

【0015】また中空部を形成するための注入流体としては、気体や液体が使用できる。気体では吐出圧力、吐出流量を調整した空気、窒素などを用いる。液体であれば一般的には凝固性の溶液、好ましくは高分子溶液と共通の溶媒を含む凝固液体を使用するが、条件により凝固速度が変化するので考慮する必要がある。

【0016】図4は、本発明の方法で使用できるスリット状口金の一例の構成図であり、高分子ポリマの供給孔21からスリット部22へ高分子ポリマを吐出し、膜断面に中空部を形成させる注入流体パイプ入口23から注入液の吐出面24に吐出させる。

【0017】図5は中空部接合型のスリット状口金の一例の吐出面の模式図であり、中空部接合型スリット状口金25は、円形の中空部を接合形成できる様に円弧状にスリット27を配列している。中空部接合型スリット状口金26は、四角形状の中空部を接合形成できる様に長方形状のスリット27を配列している。なお、スリットの形状及び配列は、当然図示に当然限定されるものではない。

【0018】具体的には溶液製膜紡糸の場合、図4に示すようなスリット状口金と精密定量ギアポンプを用いて、原料の溶液をスリット部から吐出し、中央に配列した注入液孔から別の水溶液を温湿度調整した乾式部に吐出させた後、水溶液を含む凝固液中に吐出させ、テープ化した膜を凝固液槽から曳きだす。そして水洗槽にて脱溶媒の操作を繰り返した後に、熱処理、膜表面処理などを施して巻き取り、必要なモジュールサイズの長さに切断する。製膜紡糸用の高分子溶液の好ましい粘度範囲は、 $0.1 \sim 3000$ ポイズで、さらに好ましくは $10 \sim 2000$ ポイズ、またさらに好ましくは $30 \sim 1500$ ポイズであり、乾式長の範囲は、 $1 \sim 200 \text{ mm}$ で、好ましくは $1.5 \sim 100 \text{ mm}$ 、さらに好ましくは $2 \sim 50 \text{ mm}$ である。高分子溶液中の溶媒拡散は凝固浴液温度に大きく影響しており、凝固浴液温度範囲は、 $-30^\circ\text{C} \sim 95^\circ\text{C}$ で、好ましくは $-5^\circ\text{C} \sim 65^\circ\text{C}$ 、さらに好ましくは $15^\circ\text{C} \sim 45^\circ\text{C}$ である。製膜紡糸ドラフト(引伸)比は、スリット状口金における吐出線速度と浴中ロールの引取速度によって決定し、ドラフト比範囲は、 $0.1 \sim 30$ で、好ましくは $0.5 \sim 20$ である。

【0019】溶融製膜紡糸の場合、例えば溶融ポリエチレンを図4の接合型スリット状口金9のスリット部から押し出し、近接する溶融ポリエチレンを融着接合して中空部を形成した後、冷却固化させてラメラ積層構造をとるように冷延伸を施し、熱延伸による塑性変形により孔径の均一化を図ることで製造する。

【0020】図6は、本発明に係る中空テープ状膜モジュールの正面及び断面模式図である。中空テープ状膜1の片端部を注型樹脂で埋設し、また一方の片端部を集水部側28にして注型樹脂で固定する。供給孔29から原水を流入させて出口30から透過水を取り出して使用

できる。

【0021】集水部材は、塩化ビニール、ポリカーボネート、ポリスルホン、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリメチルメタクリレートなどの汎用熱可塑性樹脂、ステンレスなどの金属も用いることができる。

【0022】また注型樹脂には、主にエポキシ、ポリウレタン、ポリエステル、フェノール、ポリアクリレートなどの反応性樹脂を用いることができる。

【0023】テープ状中空部形成膜を具備するモジュールの大きさは、膜モジュール設計、膜モジュールを組み込んだユニット装置のメンテナンスなどを考慮するために一義的に決まるものではないが、膜モジュールユニットを連結することにより大型化は可能である。

【0024】以上により、本発明の中空テープ状膜の特徴は、以下にまとめることができる。

【0025】従来の中空糸膜の様に結束部分を必要とせず、収束による膜同士の交絡がほとんどないためにし渣などの堆積物の固着化が加速されにくい。また、一旦固着した堆積物も空気スクラビングなどによる物理洗浄で容易に洗浄でき、高い回復性が得られる。また本発明の中空テープ状膜をモジュール化した場合、中空糸膜同士を結束や充填密度を落とすことなく、膜同士の交絡やし渣などの堆積物による固着化が軽減され、高い洗浄回復性と安定した透過流束が得られる。さらに中空糸膜に比べ機械的強度が向上し膜モジュールの運転期間を延ばすことができる。しかも、中空テープ状膜は、従来の溶液製膜紡糸技術、或いは溶融製膜紡糸技術にスリット状口金を付加して製造することができる。

【0026】

【実施例】

実施例1

図3の製造装置を使用して乾湿式法により製膜紡糸を行なった。即ち、ポリアクリロニトリル系重合体（分子量：約250,000）を溶媒ジメチルスルホキシド（DMSO）で溶液濃度12.5重量パーセントに溶解した。注入流体はジメチルスルホキシド（DMSO）の80重量パーセントの水溶液を使用した。

【0027】上述した高分子溶液を精密定量ギアポンプで、製膜紡糸ヘッド12内に組み込んだスリット状口金9（スリット幅：1.1mm、スリット長：12mm、キャピラリーの外径0.6mm、内径0.3mm、キャピラリー間隔：0.9mm）のスリット部から供給し、注入液を精密定量ギアポンプで12箇のキャピラリー孔へ供給して、ほぼ絶対湿度=0.0272kg（水）/kg（乾き空気）に調整した乾式部雰囲気コントロール用フードの中で乾式長20mmで吐出させた後、ジメチルスルホキシド15重量パーセントを温度30℃にした凝固液中に吐出し、該中空テープ状膜を凝固液槽14の浴中对向ロール15を介して引取りロール16から曳き出

し、脱溶媒槽18などを経てワインダーに巻き取る。製膜紡糸後の中空テープ状膜の断面寸法を測定した結果、平均テープ幅（w）は11.2mm、平均厚み（t）は826μmで、中空部形成孔の平均孔径は440μmであり、偏平率（L/S）は0.95であった。

【0028】実施例2、比較例1

実施例1に示すテープ状膜を使用し、図6に示す様に本発明による中空テープ状膜1を使用した片端集水型モジュールを作成した（実施例2）。またテープ状膜に代えて、同じ膜表面積の中空糸膜束を使用して片端集水型モジュールを作成した（比較例1）。実施例2は比較例1に比べ、所定の運転差圧低下までの経過時間は約2.3倍であった。また、比較例1では空気スクラビングによる中空糸膜モジュールの糸切れが多数あったのに対して、実施例2では中空テープ状膜のテープ切れは皆無であった。

【0029】

【発明の効果】本発明に係わる中空テープ状膜及びその製造方法は、上述した通りの構成である。製造された中空テープ状膜は、従来の中空糸膜の様に結束部分を必ずしも必要とせず、収束による膜同士の交絡がほとんどないためにし渣などの堆積物の固着化が著しく軽減できる。また、中空糸膜のように充填率などを落とすことなく過面積を確保ができると共に、機械的強度が向上することによってファウリングなどの繰返しによる耐久性が向上する。さらにモジュール構成も、中空糸膜モジュールと同様に構成することができ、上記のような効果が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の中空テープ状膜の一例を示す斜視図。

【図2】本発明の中空テープ状膜の例を示す断面図。

【図3】本発明の製造方法に使用される製造装置の構成図。

【図4】本発明の製造方法に使用されるスリット状口金の図。（A）は正面図。（B）は底面図。（C）は（A）のA-A'断面図。

【図5】本発明の製造方法に使用される接合型のスリット状口金の模式図。

【図6】中空テープ状膜を使用したモジュールの透視図（A）及びA-A'断面図（B）。

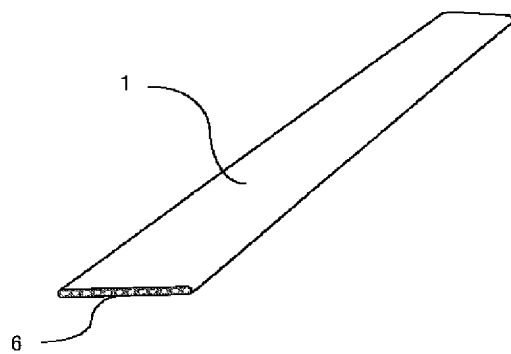
【符号の説明】

- 1：中空テープ状膜
- 2：円形の透過流路を直線的に配列形成した中空テープ状膜
- 3：四角形の透過流路を直線的に配列形成した中空テープ状膜
- 4：円形の中空糸膜同士を接合形成させた中空テープ膜
- 5：円形の透過流路を形成し、膜外縁を規則的な凹凸形状とした中空テープ状膜
- 6：中空テープ状膜の断面

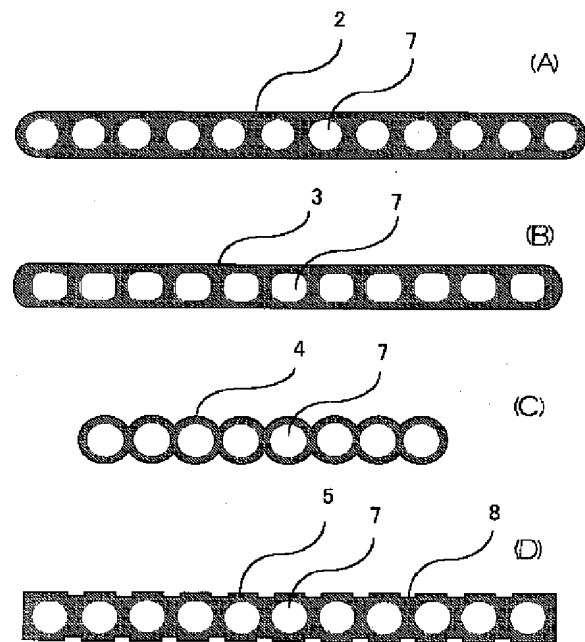
- 7：透過流路
- 8：膜外縁の規則的な凹凸形状
- 9：スリット状口金
- 10：注入液体定量ポンプ
- 11：ポリマ定量ポンプ
- 12：製膜紡糸パック
- 13：フード
- 14：凝固液槽
- 15：対向ロール
- 16：引取りロール
- 17：中空テープ状膜
- 18：脱溶媒槽
- 19：膜表面処理槽

- 20：ワインダー
- 21：ポリマ供給孔
- 22：ポリマ吐出スリット
- 23：注入流体パイプ
- 24：注入流体吐出孔
- 25：接合型スリット口金（中空部円形タイプ）
- 26：接合型スリット口金（中空部四角形タイプ）
- 27：スリット形状
- 28：集水部
- 29：原水供給孔
- 30：透過水出口
- 31：上部固定端
- 32：下部固定端

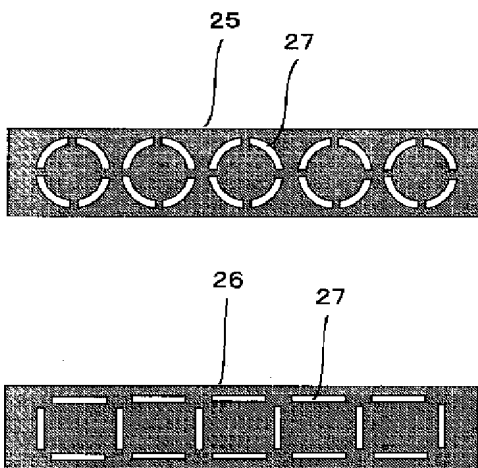
【図1】



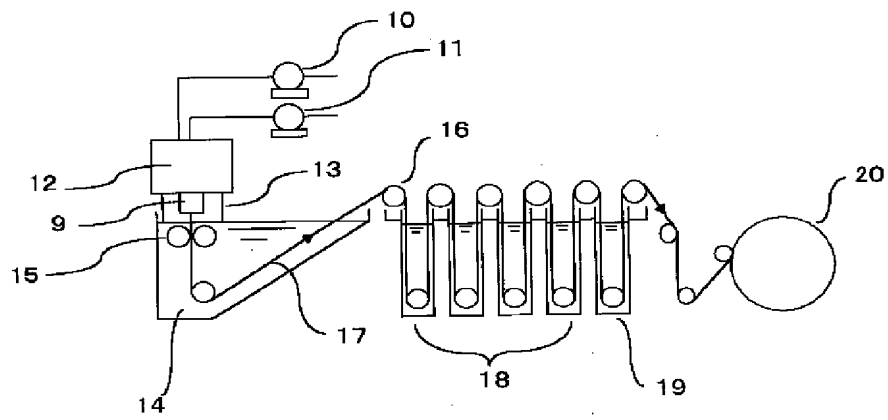
【図2】



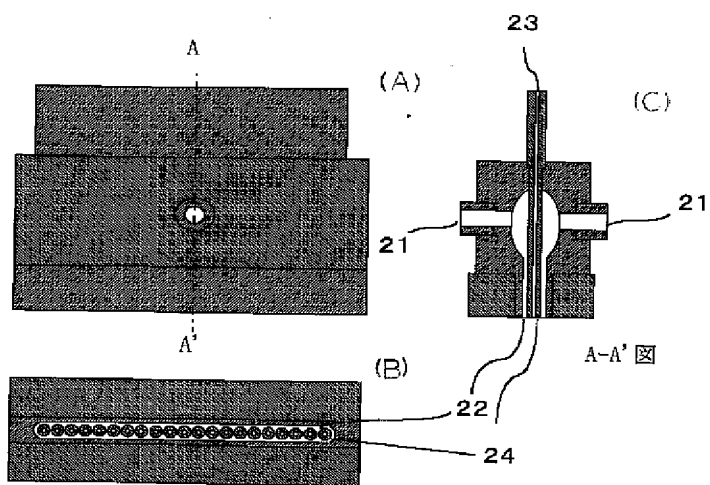
【図5】



【図3】



【図4】



【図6】

